

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-124668

(43)Date of publication of application : 24.04.1992

(51)Int.Cl.

G03F 7/42
C23F 1/00
H01L 21/027

(21)Application number : 02-243762

(71)Applicant : TOKYO OHKA KOGYO CO LTD

(22)Date of filing : 17.09.1990

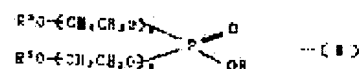
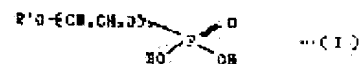
(72)Inventor : WAKIYA KAZUMASA
KOBAYASHI MASAICHI
HARADA YOICHIRO
TANAKA HATSUYUKI

(54) PEELING AGENT COMPOUND FOR RESIST

(57)Abstract:

PURPOSE: To offer peeling agent compound for resist which has sufficient peeling performance even to a resist pattern which has been deteriorated owing to an etching process or the like by using a compound consisting of specific-ratio organic amine, a certain kind of phosphoric ester surface active agent, 2-butyne-1,4-diol, and glycol monoalkyl ether or a nonprotonic polar solvent.

CONSTITUTION: The peeling agent compound for resist consists of (A) 20 - 90wt.% organic amine, (B) at least one kind of 0.1 - 20wt.% of surface active agent selected from phosphoric ester surface active agents shown by general formulas (I) and (II), (C), 0.1 - 20wt.% of 2-butyne-1,4-diol, and (D) at least one kind of selected from glycol monoalkyl ether and the nonprotonic polar solvent for the rest. The peeling agent compound for resist has the sufficient peeling performance even to the resist pattern which has been deteriorated owing to the etching process and is low in corrosiveness to an aluminum and a copper substrate, etc., in washing and due to moisture absorption.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(10) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2527268号

(45) 発行日 平成8年(1996)8月21日

(24) 登録日 平成8年(1996)8月14日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	片内登録番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/42			G 0 3 F 7/42	
H 0 1 L 21/027			H 0 1 L 21/30	5 7 2

請求項の数 2 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平2-243782
(22) 出願日 平成2年(1990)9月17日
(85) 公開番号 特開平4-124688
(43) 公開日 平成4年(1992)4月24日

(73) 特許権者 909999999
東京応化工業株式会社
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
(72) 発明者 脇田 和正
神奈川県高津郡寒川町一之宮7丁目8番
22号
(72) 発明者 小林 政一
神奈川県茅ヶ崎市矢野75-7
(72) 発明者 原田 庸一郎
神奈川県茅ヶ崎市板竹1-10-16
(72) 発明者 田中 初幸
神奈川県茅ヶ崎市狭園2722-3-308
(74) 代理人 弁護士 阿部 明 (外1名)

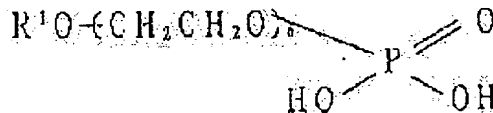
審査官 阿久津 弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レジスト用剥離剤組成物

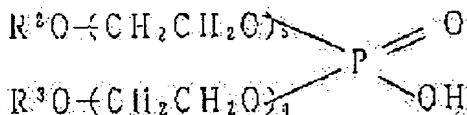
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 有機アミン20～90重量%、(B) —



(式中のR¹は炭素数8～30のアルキル基又はアルキルフェニル基、nは正の整数である)

及び一般式



(式中のR²及びR³はそれぞれ炭素数8～30のアルキル基又はアルキルフェニル基であり、それらは同一であって

般式

もよいし、異なってもよく、p及びqはそれぞれ正の整数であり、それらは同一であってもよいし、異なってもよい)

で表わされるリン酸エステル系界面活性剤の中から選ばれた少なくとも1種0.1～20重量%、(C) 2-ブチン-1,4-ジオール0.1～20重量%、及び残部が(D)一般式

HOCH₂CH₂OmR⁴

(式中のR⁴は炭素数1～5のアルキル基、mは1、2又

は3である)

で表わされるグリコールモノアルキルエーテル及び非プロトン性極性溶剤の中から選ばれた少なくとも1種から成るレジスト用剥離剤組成物。

【請求項2】非プロトン性極性溶剤がジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン及びN,N-ジメチルイミダゾリジノンである請求項1記載のレジスト用剥離剤組成物。

【発明の詳細な説明】

産業上の利用分野

本発明は新規なレジスト用剥離剤組成物、さらに詳しくは、エッチング処理などで変質したレジストパターンに対しても十分な剥離性を有するとともに、水洗時や吸退によるアルミニウムや銅基体などに対する腐食性が低く、かつ作業環境に悪影響をもたらすことがない上、リンス処理も水洗のみでよいなど、極めて実用的なレジスト用剥離剤組成物に関するものである。

従来の技術

従来、トランジスタ、IC、LSIなどの半導体デバイスはホトエッチング法によって製造されている。このホトエッチング法によると、該半導体デバイスは、例えばシリコンウエハーなどの無機質基体上に、ホトレジスト層を形成し、その上に所望のパターンを有するマスクを重ねて露光し、現像処理を施すことでレジストパターンを形成させたのち、このレジストパターンをマスクとして、露出した無機質基体に対してエッチング処理や拡散処理を行い、次いで該レジストパターンを無機質基体から剥離除去することにより得られる。

この際用いられるホトレジストには、ネガ型とポジ型とがあるが、主として微細パターンの形成に有利なポジ型ホトレジストが用いられている。このポジ型ホトレジストは、一般にフェノール-アルデヒド樹脂と感光剤とから成るものであって、このようなポジ型ホトレジストから形成されるレジストパターンを剥離除去するための剥離剤としては、従来、フェノール又はその誘導体とアルキルベンゼンスルホン酸及び塩素系有機溶剤から成る溶液が用いられてきた。

しかしながら、このような剥離剤においては、フェノール系化合物や塩素系有機溶剤を含有しているため、毒性があり、廃液処理などに問題がある上、非水溶性であるために剥離処理後のリンス工程が煩雑になるのを免れず、さらに使用するアルキルベンゼンスルホン酸が高吸

湿性のため酸性を呈し、下地配線層を腐食しやすいなどの欠点があった。

したがって、このような欠点を改良するために有機アミンと、グリコールモノアルキルエーテル又は非プロトン性極性溶剤、例えばジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン及びN,N-ジメチルイミダゾリジノンなどから成る水溶性の剥離剤が開発され、市販されている。

しかしながら、このような水溶性の剥離剤においては、水洗時、特に浸せき法による水洗時に、成分の有機アミンが解離してアルカリ性を呈し、アルミニウムや銅などに対して腐食性を有するため、アルミニウムや銅から成る基体上に設けられたレジストパターンの剥離には、アルコール系の有機溶剤によるリンス処理を必要とし、また、剥離液の吸退により、該有機アミンが解離して、微細化の進む半導体デバイスの製造においてごく僅かでも好ましくないアルミニウムや銅基体の腐食をもたらすおそれがあるなどの問題を有している。

このような問題を解決するために、有機アミンを含有せず、グリコールモノアルキルエーテルや非プロトン性極性溶剤のみから成る剥離剤を用いる場合、エッチング処理などで変質したレジストパターンに対しては剥離性が十分でないという問題が生じる。

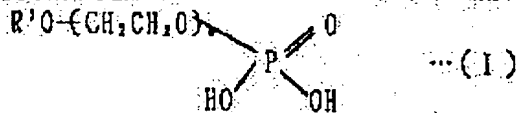
本発明が解決しようとする課題

本発明は、このような従来のレジスト用剥離剤が有する欠点を克服し、エッチング処理などで変質したレジストパターンに対しても十分な剥離性を有するとともに、水洗時や吸退によるアルミニウムや銅基体などに対する腐食性が低く、かつ作業環境に悪影響をもたらすことがない上、リンス処理も水洗のみでよいなど、実用的なレジスト用剥離剤組成物を提供することを目的としてなされたものである。

課題を解決するための手段

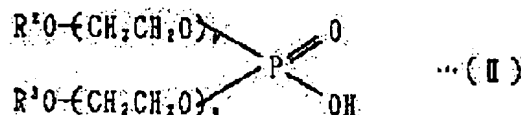
本発明者らは、前記の好ましい性質を有するレジスト用剥離剤組成物を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、特定の割合の有機アミンとある種のリン酸エステル系界面活性剤と2-ブチン-1,4-ジオール、及びグリコールモノアルキルエーテルや非プロトン性極性溶剤から成る組成物により、その目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、(A)有機アミン20~90重量%、(B)一般式



(式中のR'は炭素数8~30のアルキル基又はアルキルフェニル基、nは正の整数である)

及び一般式



(式中のR²及びR³はそれぞれ炭素数8〜30のアルキル基又はアルキルフェニル基であり、それらは同一であってもよいし、異なってもよく、p及びqはそれぞれ正の整数であり、それらは同一であってもよいし、異なってもよい)

で表わされるリン酸エステル系界面活性剤の中から選ばれた少なくとも1種0.1〜20重量%、(C)：2-ブチン-1,4-ジオール0.1〜20重量%、及び残部が(D)一般式

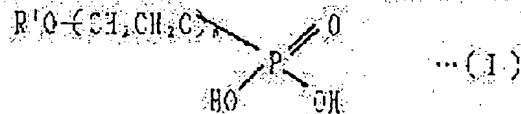


(式中のR₄は炭素数1〜5のアルキル基、mは1、2又は3である)

で表わされるグリコールモノアルキルエーテル及び非プロトン性極性溶剤の中から選ばれた少なくとも1種から成るレジスト用剥離剤組成物を提供するものである。

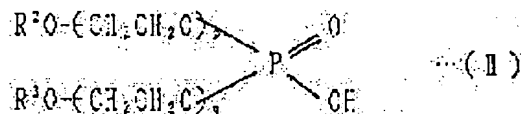
以下、本発明を詳細に説明する。

本発明組成物における(A)成分の有機アミンとしては、第一級、第二級、第三級の脂肪族アミン、脂環式アミン、芳香族アミン、複素環式アミンのいずれも用いることができる。第一級脂肪族アミンとしては、例えばモ



(式中のR¹及びn前記と同じ意味をもつ)

及び



(式中のR²、R³、P及びqは前記と同じ意味をもつ)で表わされるリン酸エステル系界面活性剤の中から選ばれた少なくとも1種が用いられる。

このようなリン酸エステル系界面活性剤としては、例えばアデカ・コールPS-440E、PS-509E(いずれも旭電化工業(株)製、商品名)、Gafac-RB-410(東邦化学工業(株)製、商品名)などが市販されている。

この(B)成分のリン酸エステル系界面活性剤は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよく、またその含有量は組成物全重量に基づき0.1〜20重量%、好ましくは0.2〜10重量%の範囲にあることが必要である。この量が0.1重量%未満では吸湿による有機アミンの解離によって生じるアルミニウムや銅基体へのごく僅かな腐食を低減させる効果が十分に発揮されないし、20重量%を超えると剥離性が低下する。

本発明組成物においては、(C)成分として2-ブチン-1,4-ジオールが用いられるが、このものの含有量

ノエタノールアミン、エチレンジアミン、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、2-(2-アミノエチルアミノ)エタノールなどが、第二級脂肪族アミンとしては、例えばジエタノールアミン、イミノビスプロピルアミンなどが、第三級脂肪族アミンとしては、例えばジエチルアミノエタノールなどが好ましく挙げられる。

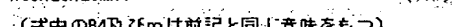
また、脂環式アミンとしては、例えばシクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミンなどが、芳香族アミンとしては、例えばベンジルアミン、ジベンジルアミン、N-メチルベンジルアミンなどが、複素環式アミンとしては、例えばN-ヒドロキシエチルピペリジン、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)-7-ブウンテンなどが挙げられる。

これらの有機アミンは1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよく、また、その含有量は組成物全重量に基づき20〜90重量%の範囲にあることが必要である。この量が20重量%未満では剥離性に劣るし、90重量%を超えると保存安定性が悪くなり、実用的でない。

本発明組成物においては、(B)成分として、一般式

は、組成物全重量に基づき0.1〜20重量%、好ましくは0.2〜10重量%の範囲にあることが必要である。この量が0.1重量%未満では、前記(B)成分と同様吸湿による有機アミンの解離によって生じるアルミニウムや銅基体へのごく僅かな腐食を低減させる効果が十分に発揮されないし、20重量%を超えると剥離性が低下する。

本発明組成物においては、(D)成分として、一般式



(式中のR₄及びmは前記と同じ意味をもつ)で表わされるグリコールモノアルキルエーテル及び非プロトン性極性溶剤の中から選ばれた少なくとも1種が用いられる。

前記一般式(III)で表わされるグリコールモノアルキルエーテルとしては、例えばエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルなどを好ましく挙げ

ることができる。

また、非プロトン性極性溶剤としては、例えばジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルイミダゾリジノンなどを好ましく挙げることができる。

本発明組成物においては、該(D)成分の溶剤として、前記のグリコールモノアルキルエーテルを1種又は2種以上組み合わせて用いてもよいし、非プロトン性極性溶剤を1種又は2種以上組み合わせて用いてもよく、あるいはグリコールモノアルキルエーテル1種以上と非プロトン性極性溶剤1種以上とを組み合わせて用いてもよい。

本発明のレジスト用剥離剤組成物を適用しうるホトレジストとしては、例えばノボラック樹脂とキノンジアジド系の光分解剤とを含有して成るものを好ましく挙げることができるが、特にクレゾールノボラック樹脂とナフトキノンジアジド系の光分解剤との組合せから成るポジ型ホトレジストが好適である。

次に、本発明のレジスト用剥離剤組成物の使用方法の1例について説明すると、まず基体上に設けられたホトレジスト層に、活性光線を用いて画像形成露光を施したのち、現像処理して基体上にレジストパターンを形成し、次いでこのレジストパターンをマスクとして基体をエッチング処理したのち、基体上に残存するレジストパターンを該剥離剤組成物を用いて除去処理する。この除去処理には、通常従来慣用されている浸せき法が用いられる。除去処理後、水洗いによるリンス処理を施すことで、レジストパターンが完全に除去された高品質の基体を得ることができる。該リンス処理においては、必要に応じ、まずアルコールやケトンなどを用いて洗浄したのち、水洗してもよい。

また、該基体としては、例えばシリコンウエハーの他に、窒化ケイ素、ガリウムヒ素、銅、酸化クロム、ニッケル、クロム、アルミニウム、インジウム、チタン酸化物などの被膜を有するものが挙げられる。

発明の効果

本発明のレジスト用剥離剤組成物は、エッチング処理

などで変質したレジストパターンに対しても十分な剥離性を有するとともに、水洗時や吸湿によるアルミニウムや銅基体などに対する腐食性が低く、かつ作業環境に影響をもたらすことがない上、リンス処理も水洗のみでよいなど、実用的価値が極めて高い。

実施例

次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例1～8、比較例1～5

シリコンウエハー上に、密着性付与剤を塗布したのち、クレゾールノボラック樹脂とナフトキノンジアジド基含有化合物とを含有して成るポジ型ホトレジストのOFRR-800(東京応化工業社製)を3.0 μ mの厚さで塗布し、110℃で90秒間ホットプレート上で乾燥させたのち、このレジスト層にマスクを介して紫外線を選択的に照射し、次いで現像処理してレジストパターンを有するシリコンウエハーを得た。

次に、このようにして得られたレジストパターンを有するシリコンウエハーに対し、それぞれ(a)180℃での加熱処理、(b)Crエッチング処理を施して、サンプル(a)及びサンプル(b)を作成した。次いで、サンプル(a)、(b)を、第1表に示す組成の剥離液(10 \pm 0℃)中に所定時間浸せきしたのち、純水でリンス処理したのち、剥離状態を観察し、次の判定基準に従って剥離性を評価した。

判定基準

◎：浸せき時間2分以内に剥離されている。

○：浸せき時間が2分を超え5分以内に剥離されている。

△：浸せき時間が5分を超え10分以内に剥離されている。

×：剥離するのに10分より長い浸せき時間を要す。

また、透明なガラス板上にアルミニウムを蒸着して得たアルミニウム基体を、剥離液の10重量%水溶液に40℃にて浸せきし、アルミニウムが安全に溶解するまでの時間を測定し、剥離液のアルミニウム腐食速度を求めた。

表1

剥離液組成(重量%)										剥離性	10wt%水溶液のアルミニウム腐食速度
実施例	有機アミン		リン酸エステル系活性剤		2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール		溶剤			(100%)	(A/min)
	種類	量	種類	量	種類	量	種類	量	IB		
1	モノエタノールアミン	70	ED-410	5	5	5	ジエチレングリコールモノメチルエーテル	20	◎ ○		5>
2	N-ヒドロキシメチルピペラジン	30	PS-50GE	5	5	5	ジメチルスルホキシド	60	◎ ○		5>

剥離液組成(重量%)						溶剤		剥離性	10wt%水溶液のアルミニウム剥離速度 (入/分)	
有機アミン	リン酸エステル系活性剤		2-ブチン-1,4-ジオール				(100%)			
種類	量	種類	量	種類	量	種類	量	is ibi		
3 DBU	50	PS-440E	5	5	ジメチルスルホキシド	60	6	○	5>	
4 モノエタノールアミン	50	PS-440E	20	20	ジエチレングリコールモノプロピルエーテル	10	6	△	5>	
5 モノエタノールアミン	70	PS-440E	10	10	ジメチルスルホキシド	10	6	○	5>	
6 モノエタノールアミン	70	RB-410	5	5	N-メチル-2-ピロリドン	20	6	○	5>	
7 モノエタノールアミン	70	PS-509E	5	5	N,N-ジメチルイミダゾリン	20	6	○	5>	
8 2-(2-アミノエチルアミノ)エタノール	70	RB-410	5	5	ジメチルスルホキシド	20	6	○	5>	
比較例	1 モノエタノールアミン	70	—	—	ジエチレングリコールモノプロピルエーテル	30	6	○	76	
	2 N-ヒドロキシエチルピペラジン	30	—	—	ジメチルスルホキシド	70	6	○	74	
	3 —	—	—	—	N-メチル-2-ピロリドン	100	×	×	5>	
	4 モノエタノールアミン	30	RB-410	5	—	ジメチルスルホキシド	65	6	○	73
	5 モノエタノールアミン	30	—	—	5	ジメチルスルホキシド	65	6	○	68

(注) DBU: 1,9 ジアザビシクロ(5,4,0) 7-ウンデカンリン酸エステル系活性剤
 アテカール PS-440E, PS-509E 旭電化工業(株)製、商品名)
 Cafac RB-410 日本化学工業(株)製、商品名)

実施例9～11、比較例6～8。

第2表に示す組成の剥離液を調製し、この剥離液の10重量%水溶液に60℃にて厚さ約10μmの銅片を360分浸

せきしたのち、取り出し、浸せき前後の銅片の重量を測定し、重量の減少量を求めた。その結果を第2表に示す。

第 2 表

剥離液組成(重量%)									10wt%水溶液 中の銅片 の重量減少 率
有機アミン		リン酸エステル系活性剤		2-ブチン- 1,4-ジオール		溶剤			
種類	量	種類	量	量	種類	量	(wt%)		
実施例	9 モノエタノールアミン	70	PS-440E	5	5	ジメチルスルホキシド	20	4	
	10 モノエタノールアミン	70	PS-509E	5	5	ジエチレングリコールモノ プロピルエーテル	20	5	
	11 2-(2-アミノエチルア ミノ)エタノール	70	RB-410	10	10	N-メチル-2-ピロリドン	10	4	
比較例	6 モノエタノールアミン	70	—	—	—	ジメチルスルホキシド	30	12	
	7 モノエタノールアミン	70	PS-440E	5	—	ジメチルスルホキシド	25	9	
	8 モノエタノールアミン	70	—	—	5	ジメチルスルホキシド	25	7	

フロントページの続き

(56) 参考文献 特開 昭64-88548 (J.P., A.)
特開 昭62-49355 (J.P., A.)
特開 昭53-25102 (J.P., A.)